

超臨界流体を用いた高度分離プロセス

著者	東 秀憲, 荒井 康彦
雑誌名	ケミカルエンジニアリング
巻	48
ページ	329-334
発行年	2003-01-01
URL	http://hdl.handle.net/2297/6663

超臨界流体を用いた高度分離プロセス

東 秀憲*1・荒井康彦*2

Hiddenori Higashi・Yasuhiko Arai



*1 九州大学大学院工学研究院化学工学部門 助手 博士(工学)


*2 九州大学大学院工学研究院化学工学部門 教授 工学博士

1. はじめに

1822年のCagniard de la Tourによる大砲の砲身を用いた実験による気液臨界点の発見以来、高圧流体に関する物性研究が活発に行われている。今日までに、超臨界流体に関する種々の溶媒特性は明らかにされており、国内でも数多くの専門書¹⁻⁴⁾が刊行され、化学工学誌の技術シリーズ⁵⁾にも取り上げられている。超臨界流体の利用技術として、圧力制御のみで得られる大きな溶解度差を利用した分離・分画・抽出が数多く試みられている。また、近年では超臨界流体中での反応速度や反応経路制御への適用も大きな関心を集めており、環境にやさしいグリーンケミストリーの観点からも超臨界流体利用技術が注目されている。ここでは、前者に関する事項として、超臨界流体の溶媒特性について解説し、分離・抽出溶媒としての応用例について簡単に紹介する。

2. 超臨界流体の溶媒特性

超臨界流体とは、 図1に示されるように臨界温度(T_c)および臨界圧力(P_c)を超えた非凝縮性高密度流体と定義される。 表1に代表的な物質の臨界値を示す。各物質ともここに示される臨界温度・臨界圧力を超えた状態で超臨界流体となる。これまでに超臨界流体として最も良く用いられている物質は、水と二酸化炭素である。両者はともに毒性や燃焼性がなく、自然界に大量に存在している。二酸化炭素は臨界温度が室温に近い⁶⁾ため、熱変性を起こしやすい天然物の抽出や分離によく利用される。水は臨界温度が高いため、加水分解や酸化反応といった反応場としての利用が数多く検討されている。

一般に、物質の溶解度は密度に大きく依存する。このため、密度がほぼ一定である通常の液体溶媒では、温度・圧力を変化させても大幅な物性値の変化は期待できない。これに対し、超臨界流体は、圧縮率が極めて大きいので臨界圧力付近でのわずかな圧力変化に伴って密度が大きく変化する。つまり、超臨界流体は気液相転移がないため、温度と圧力を操作変数として、 図2に示すように密度を理想気体に近い極めて希薄な状態から、液体に相当する高密度な状態まで連続的に変化させることができ、諸物性値の大幅な制御が可能となる。ここで、他には見られない超臨界流体の特徴をまとめると以下ようになる。

- (1) 圧力を操作変数として大きな密度変化が得られる。したがって、圧力変化のみで大きな溶解度差を得ることができる。
- (2) 低粘性、高拡散性であり、液体溶媒より物質移動の面で有利である。
- (3) 熱容量や熱伝導度が大きく、高い熱移動速度が得られる。
- (4) 溶媒和の効果により、大きな反応速度が得られ、また、反応経路の制御も期待できる。


また、 図3には超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度曲線を示している。このように、超臨界流体に対する溶解度は臨界圧力付近で急激に変化することが知られている。この高圧領域と低圧領域での大きな溶解度差を利用した分離操作への応用が試みられており、超臨界流体の特性を生かすことで、様々な工学的応用への道を拓くことができる。しかしながら、超臨界流体に対する溶解度自身は通常の液体溶媒に比較してかなり小さく、実際のプロセスに応用する際には、処理量

図1
表1

図2

の点から溶解度の増大や特定成分の抽出選択性の向上が問題点となる。

3. エントレーナ効果

前述の溶解度の絶対値が小さいという問題点を克服するための手法のひとつとして、適切な助溶媒（エントレーナ）の微量添加が挙げられる。エントレーナ添加による溶解度増大の例を図4、5に示す。

図4には超臨界二酸化炭素に対するステアリン酸の溶解度に及ぼすエントレーナ効果の検討例として、エントレーナに極性溶媒であるエタノールおよび無極性溶媒であるオクタンを用いた場合の溶解度データが示されている。この図から分かるように、エントレーナの添加により溶解度は増大し、その効果はエタノールの方が大きい。このことは、溶質であるステアリン酸とエントレーナであるエタノールとの間に強い相互作用が生じている可能性を示している。一方、図5に示されるように、溶質がステアリルアルコールの場合には、エントレーナであるエタノールおよびオクタンの効果がほぼ同等である。このことは、この系においては酸・アルコール間のような強い相互作用が寄与していないためと考えられる。これらの例に見られるように、少量のエントレーナの添加により溶解度を著しく増加させることができる。エントレーナの選定の基準としては、一般には溶解および抽出の目的成分との相互作用が強いものが考えられる。実際の超臨界流体抽出において、二酸化炭素に少量のメタノールやエタノールをエントレーナとして添加することにより、目的物質の抽出量が増大する報告例^{11,12)}がある。

このような効果的なエントレーナの選定には、溶質とエントレーナ間の相互作用の知見が必要となるが、その検討には分光学的手法が有効である。たとえば、有機化合物を構成する官能基についてそれぞれ固有の振動スペクトルを検出するフーリエ変換赤外（FT-IR）分光法を用い、超臨界二酸化炭素中での溶媒和構造について考察を行うことができる。FT-IRを用いた超臨界二酸化炭素中でのパルミチン酸とエタノールの相互作用についての解析結果を図6に示す。図6に示されるように、エントレーナであるエタノールの添加量の増加に伴い、エタノールと相互作用するパルミチン酸の量が増加していることが確認される。さらに、エントレーナとして水やオクタンを使用した場合など、エントレーナや溶質を代えて相互作用についての検討が行われている¹⁴⁾。

4. 逆行析出法

これまで述べてきたように、超臨界流体に対する溶解度は一定温度下で圧力を変化させることにより、大きく変化させることが可能である。溶解度曲線は温度に依存し、異なる2つの温度についての溶解度曲線を描くと図7のようになる。一般に、図7に見られるように成分A、Bの低温（ T_L ）および高温（ T_H ）における溶解度曲線に交差点が生じる¹⁵⁾。両成分の溶解度曲線が交わる交差圧 P_A および P_B に差がある場合、圧力 P （ $P_A < P < P_B$ ）において温度 T_L で抽出を行うと、超臨界相には y_{AL} 、 y_{BL} に相当する量が溶解する。その後、温度を T_H まで昇温すると、溶解度は y_{AH} 、 y_{BH} に変化する。したがって、この状態では成分Aについては未飽和状態となるが、もう一方の成分Bについては過飽和状態となり、純成分Bのみが析出する。この方法は逆行析出法と呼ばれ、高純度な製品を得る手法として注目されている¹⁶⁾。

5. 超臨界相吸着法

溶解度曲線の交差圧の差異を利用した逆行析出法による高度分離は、交差圧力が接近している場合には適用できない。例えば、高品質フィルムなどの機能性材料の原料である2,6-ジメチルナフタレンとその異性体である2,7-ジメチルナフタレンの溶解度曲線は、交差圧力が非常に接近しており逆行析出法による高純度化は望めない。このため、何らかの工夫が必要であるが、これら異性体は

図3

図4
図5

図6

図7

分子の性質が非常に類似しており、エントレーナの添加による分離選択性の向上も困難である。そこで、超臨界流体と他の分離手法との複合化が考えられる。置換基の位置のみが異なる構造異性体混合物の分離は容易ではないが、ゼオライトを吸着剤として用いた超臨界相吸着による 2,6-ジメチルナフタレンおよび 2,7-ジメチルナフタレンの分離が試みられている。この方法では、超臨界二酸化炭素に 2,6-ジメチルナフタレンおよび 2,7-ジメチルナフタレンを飽和状態まで溶解させ、その後、ゼオライトが充填されている吸着層を通過させることにより、超臨界状態で吸着分離を行うものである。NaY 型ゼオライトを用いた実験結果を図に示す。超臨界二酸化炭素に飽和溶解した 2,6-ジメチルナフタレンおよび 2,7-ジメチルナフタレンの割合はおおよそ 4 : 6 であるが、図 8 に示されるように、吸着の初期段階では吸着層出口において、ほぼ 100% に近い 2,6-ジメチルナフタレンが得られる。この分離選択性は、ゼオライトとジメチルナフタレンの親和性の差によるものと考えられている。

図 8

6. その他

近年、石炭のガス化による各種ガスの製造、液化による合成原油の製造など石炭、特に炭化度の低い低炭化度炭の高効率・クリーンな転換技術の開発が活発に行われるようになってきている。この石炭転換プロセスの前処理工程として石炭中の水分および灰分（金属）の除去がある。水分の除去は反応容積効率を高め、石炭そのものの反応性の向上にもつながる。しかしながら、高温下での乾燥は石炭の物性が劣化する原因となる。このため、室温付近の低温下で行える乾燥法として超臨界二酸化炭素により石炭中の水分を抽出する方法が検討され、超臨界乾燥の方が熱乾燥に比べ石炭の物性の劣化が少ないことが報告されている¹⁸⁾。さらに、乾燥効率の向上をめざしてエントレーナ効果についても検討されている¹⁹⁾。また、石炭中の金属は、熱エネルギー・反応空間の浪費、反応炉においてスケールとなるため除去する必要がある。超臨界抽出では、微量金属の抽出も可能であるため、石炭の乾燥と同時に金属除去についても、キレート剤を用いて効率の向上が検討されている²⁰⁾。

また、無害な材料であり、環境への負荷が少ないことから非常に多く利用されている木材にも、長期保存性を確保するために種々の防腐薬剤が使用されている。防腐薬剤の中で銅、クロム、砒素の重金属を薬剤成分として含有する CCA 薬剤は、木材中での定着性と安定性により広く用いられている。これら使用済みの CCA 処理木材は、廃材からの薬剤成分の溶出の可能性を考えると環境汚染への問題が懸念される。しかしながら、使用済みの廃材からの薬剤成分の抽出処理技術は未だ確立されていないのが現状である。超臨界二酸化炭素を用いた CCA 処理木材からの金属抽出技術は、環境を考慮した次世代の環境負荷低減技術の一つとして期待され、その適用性について検討が行われている²¹⁾。

7. 応用例¹⁻⁴⁾

超臨界流体を利用した分離プロセスへの応用例としては、富士フレーバー(株)により 1984 年末に、日本で最初の実用規模の超臨界二酸化炭素抽出装置が設置された。現在では主に食品業界において、ジンジャーやコーヒーといった天然素材からのフレーバーおよび色素の抽出が行われている。超臨界二酸化炭素抽出により得られるフレーバーは、他の天然香料の製造法と比較して、熱による変性が少なく、原料本来の風味が保たれる。さらに、残存溶媒の心配がなく、温度・圧力などの抽出・分離条件を変化させることで香りや味を選択的に抽出でき、高品質の物が得られるという特徴がある。また、辛味と色素の分離という観点から、トウガラシから辛味成分であるカプサイシンの抽出などにも超臨界二酸化炭素が利用されている。

親油性物質は超臨界二酸化炭素への溶解度が高く、動・植物油を対象としたコレステロールの除

去、遊離脂肪酸の除去等による油脂の分離精製、植物種子からの油脂分の抽出などが行われている。さらには、魚油からの EPA や DHA などの高度不飽和脂肪酸の分離やクエン酸など発酵有機酸の精製などにも超臨界二酸化炭素が利用されている。

最近では焼却飛灰や汚染土壌の処理にも超臨界水や超臨界二酸化炭素が用いられている。前者は高温高圧状態における汚染物質そのものの分解技術であり、後者は汚染土壌中に含まれる有害物質を抽出・分離し、土壌を再生する技術である。超臨界水法や溶融法などでは高温処理のため処理後の土壌はそのままでは農地などとしては利用できない。しかしながら、超臨界二酸化炭素再生法は常温処理であるため、処理した土壌は処理前とほぼ同様な有機物あるいは無機物を有し、そのまま再利用が可能である。また、使用済核燃料の再生処理など原子力にかかわる多くの場面で金属の分離が必要である。超臨界二酸化炭素抽出法は有機溶媒あるいは酸を起源とする廃棄物の発生量を大幅に低減できることから、大きな期待が寄せられている。

8. おわりに

以上、高度分離プロセスとしての超臨界流体利用について概説した。紙面の都合上、説明が十分でない部分もあると思われるが、はじめにも述べたように数多くの専門書が刊行されているので参考にさせていただきたい。また、国内の研究活動としては化学工学会の部会制に伴い、これまでの「超臨界流体特別研究会」が、平成 13 年度より「超臨界流体部会」として他の学会にも開かれた研究拠点として活動を始めている。最近、新聞の広告欄やテレビ CM など超臨界流体抽出という言葉が使用されるようになったことから、分離・抽出手法としての超臨界流体利用技術が実用化されつつあることがうかがえる。しかしながら、今後応用分野を広めていくためには、超臨界流体の特性を解明し、これまで以上にそのメリットを十分に生かした手法の開発が必要であろう。

引用文献

- 1) 齋藤正三郎 監修：超臨界流体の科学と技術, 三共ビジネス (1996)
- 2) 佐古猛 編著：超臨界流体, アグネス承風社 (2001)
- 3) 荒井康彦 監修：超臨界流体のすべて, テクノシステム (2002)
- 4) 長浜邦夫, 鈴木功 編集：食品への超臨界流体応用ハンドブック, サイエンスフォーラム (2002)
- 5) 村上正一, 鈴木明 編集担当：化学工学, 67, 153 (2003)
- 6) Poling, B.E., J.M.Prausnitz and J.P.O'Connell : The Properties of Gases and Liquids, 5th ed., Mc-Graw-Hill (2001)
- 7) Span, R. and W.Wagner : J.Phys.Chem.Ref.Data, 25, 1509 (1996)
- 8) Tsekhanskaya, Y.V., M.B.Iomtev and E.V.Mushkina : Russ.J.Phys.Chem., 38, 1173 (1964)
- 9) Yu, L. M., B. C.-Y Lu. and Y. Iwai: Fluid Phase Equilibria, 37, 207 (1987)
- 10) Koga, Y., Y.Iwai, Y.Hata, M.Yamamoto and Y.Arai : Fluid Phase Equilibria, 125, 115 (1996)
- 11) 荒井康彦, 岩井芳夫：化学工学, 52, 493 (1988)
- 12) Choi, Y.H., J.W.Kim and K.P.Yoo : Chromatographia, 57, 73 (2003)
- 13) Yamamoto, M., Y.Iwai, T.Nakajima and Y.Arai : J. Phys.Chem.A, 103, 3525 (1999)
- 14) Iwai, Y., D.Tanabe, M.Yamamoto, T.Nakajima, M.Uno and Y.Arai : Fluid Phase Equilibria, 193, 203 (2002)
- 15) Jonston, K.P., S.E.Barry, N.K.Read and T.R.Holcomb : Ind.Eng.Chem.Res., 26, 2372 (1987)
- 16) Sako, T., M.Sato and S.Yamane : J.Chem.Eng.Japan, 23, 770 (1990)
- 17) Iwai, Y., H.Uchida, Y.Mori, H.Higashi, T.Matsuki, T.Furuya, Y.Arai, K.Yamamoto, Y.Mito : Ind.Eng.Chem.Res., 33, 2157 (1994)

- 18) Iwai, Y., T.Murozono, Y.Koujina, Y.Arai and K.Sakanishi : J.Supercritical Fluids, 18, 73 (2000)
- 19) Iwai, Y., Y.Koujina, Y.Arai, I.Watanabe, I.Mochida and K.Sakanishi : J.Supercritical Fluids, 23, 251 (2002)
- 20) Ohta, S., Y.Iwai, Y.Arai and K.Sakanishi : Proc. of the 15th Symp. on Chem. Eng., Kyushu-Taejon/Chungnam, Kumamoto, JAPAN, 2002, 254-255.
- 21) 竹下幸俊：高圧力の科学と技術, 12, 205 (2002)

表 1 臨界温度および臨界圧力⁶⁾

物質	T_C [K]	P_C [MPa]
二酸化炭素	304.12	7.374
水	647.14	22.064
メタン	190.56	4.599
エタン	305.32	4.872
プロパン	369.83	4.248
メタノール	512.64	8.097
エタノール	513.92	6.148

Figure Caption

図 1 純物質の状態図

図 2 二酸化炭素の圧力と密度の関係⁷⁾

図 3 超臨界二酸化炭素に対するナフタレンの溶解度⁸⁾

図 4 超臨界二酸化炭素に対するステアリン酸の溶解度におけるエントレーナ効果 (308.2 K)¹⁰⁾

図 5 超臨界二酸化炭素に対するステアリルアルコールの溶解度におけるエントレーナ効果 (308.2 K)¹⁰⁾

図 6 超臨界二酸化炭素中でエタノールと相互作用するパルミチン酸の濃度 (20.0 MPa, 308.2 K)¹³⁾
パルミチン酸モノマー, パルミチン酸ダイマー,
エタノール分子 1 個と相互作用しているパルミチン酸モノマー
エタノール分子 2 個と相互作用しているパルミチン酸モノマー
エタノール分子 1 個と相互作用しているパルミチン酸ダイマー
+ エタノールと相互作用をしているパルミチン酸の合計 (+ +)

図 7 溶解度の交差現象を利用した逆行析出法の原理図

図 8 析出物中の 2,6-ジメチルナフタレンの組成比の変化 ($T=308.2$ K, $P=14.8$ MPa)¹⁷⁾

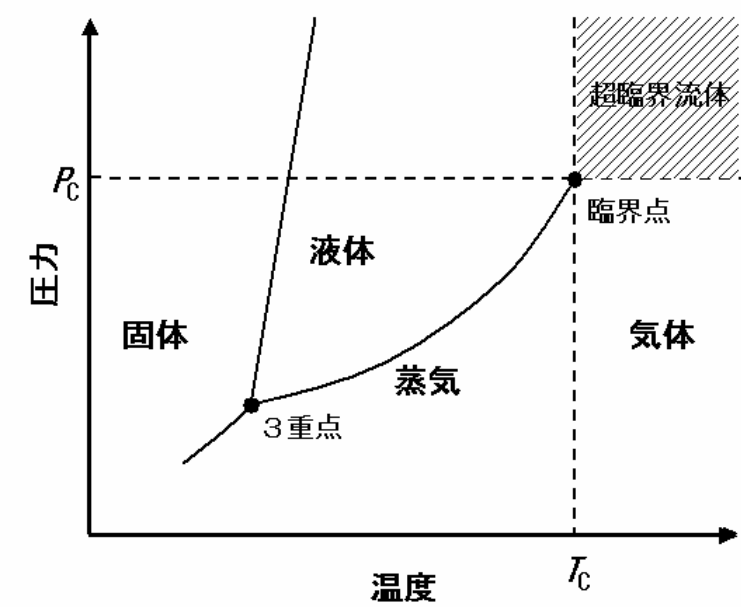


图 1

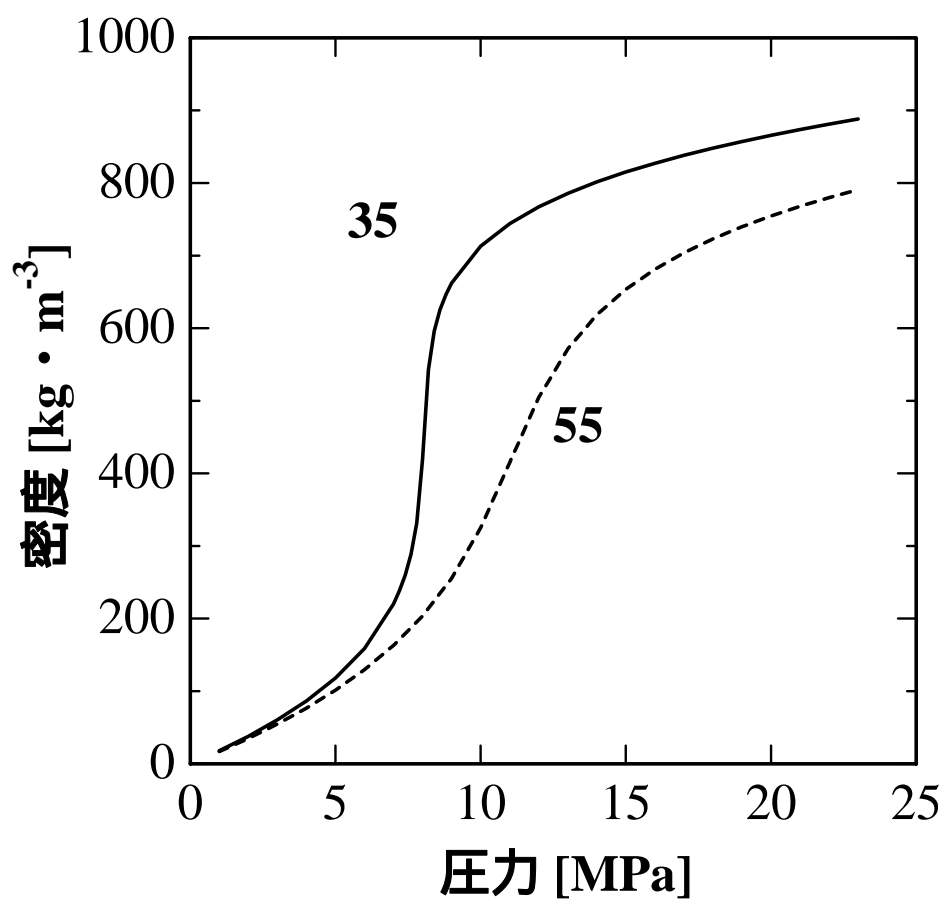


图 2

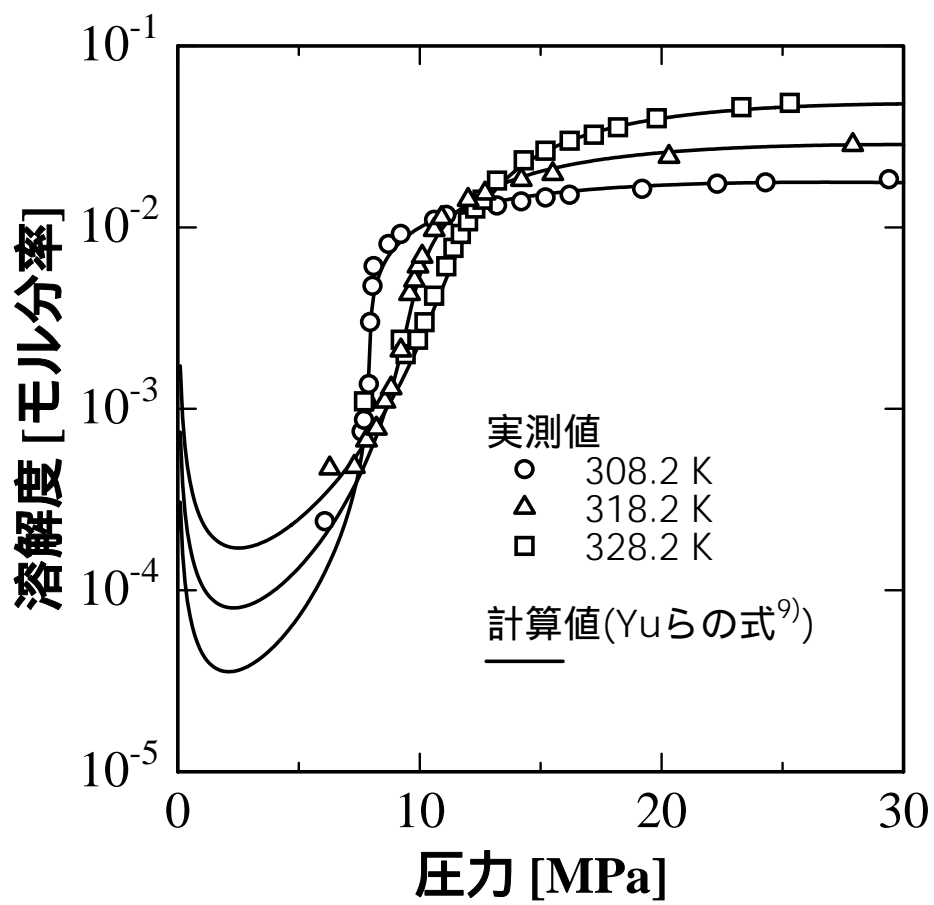


図 3

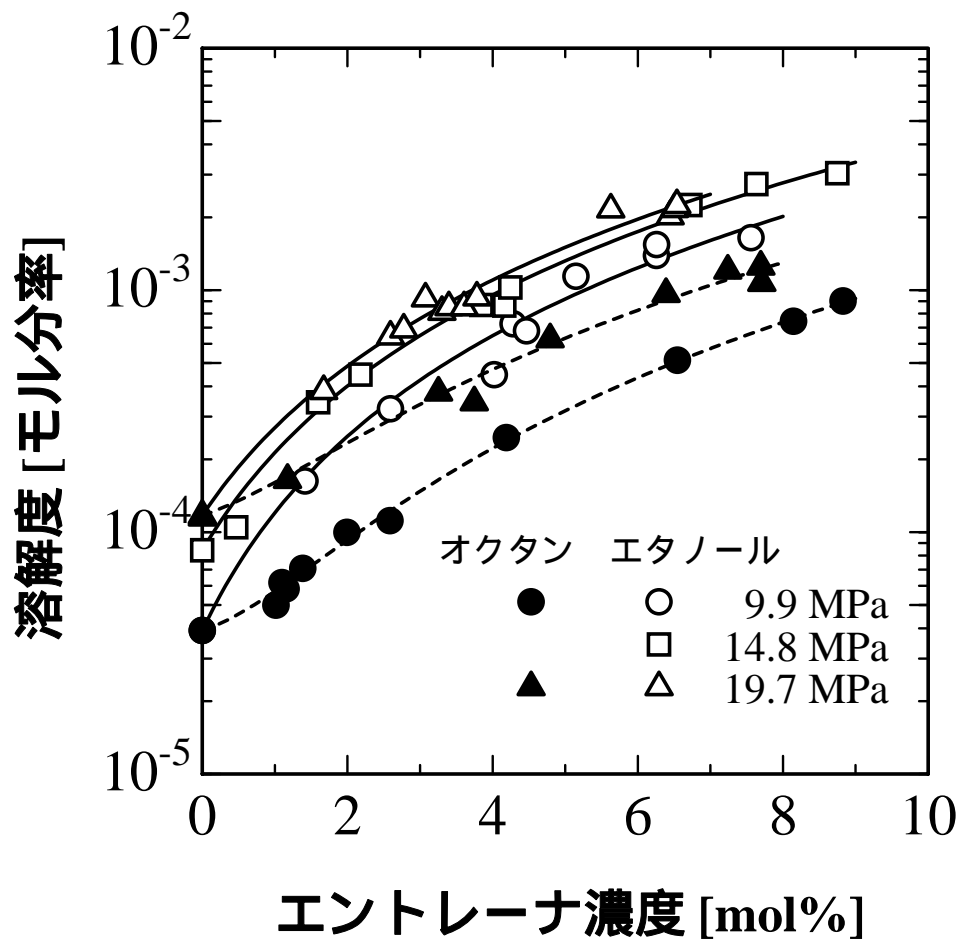
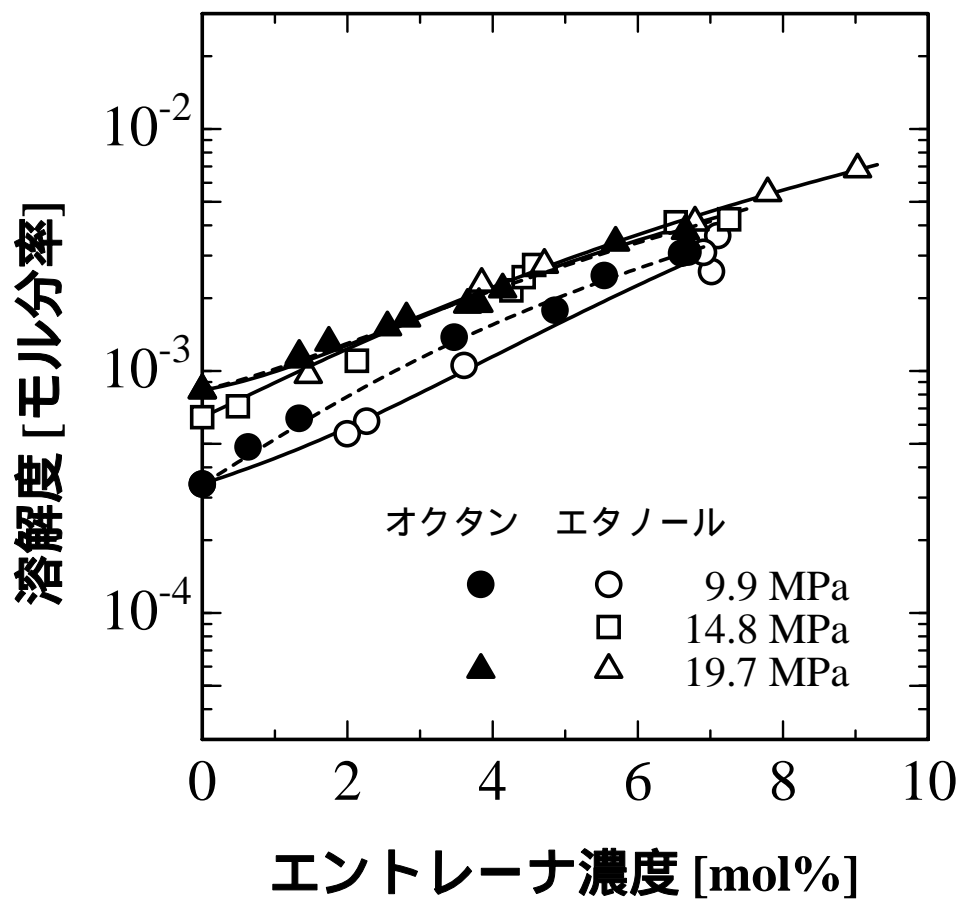


図 4



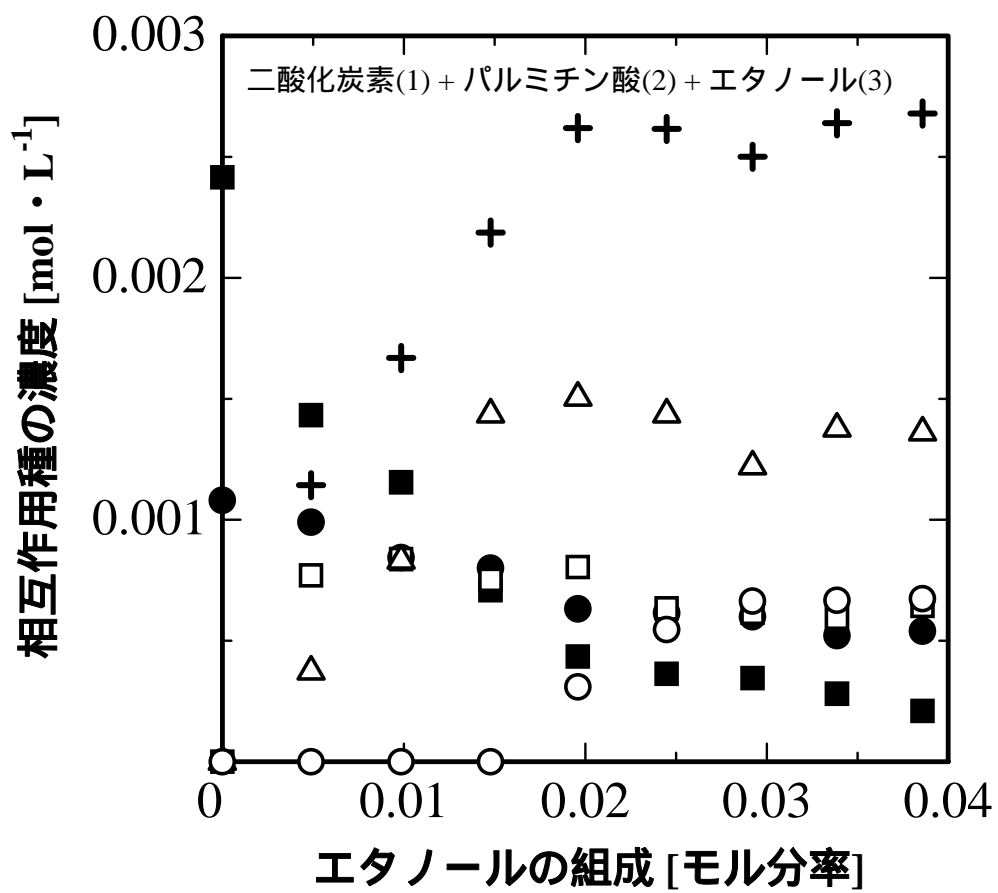


図 6

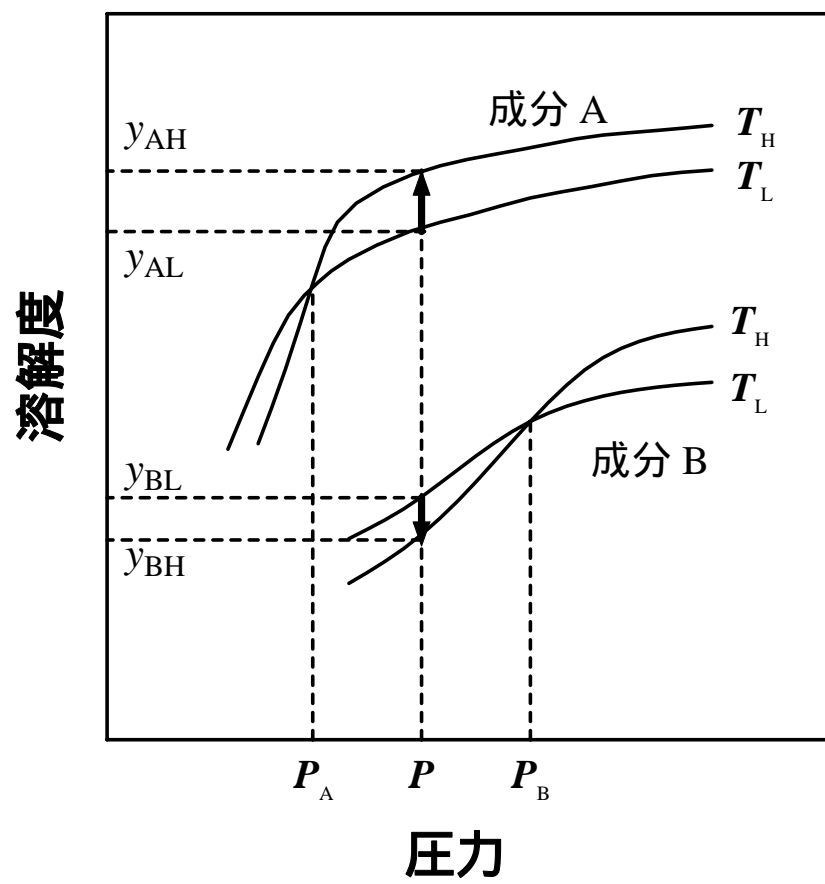


图 7

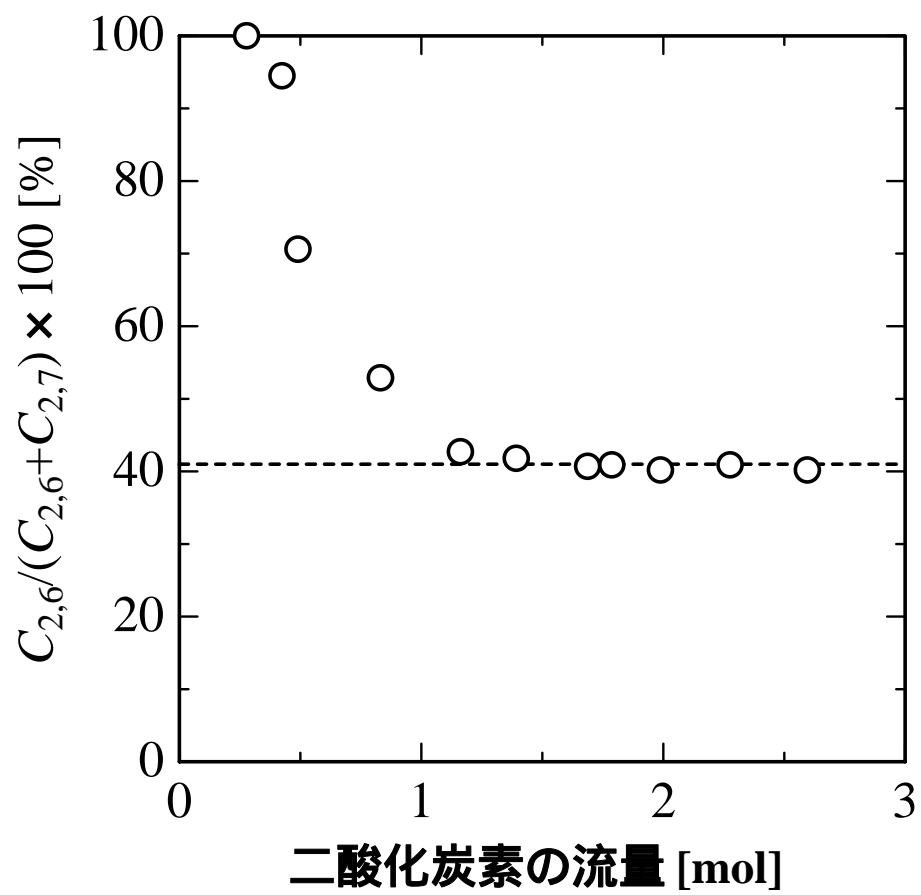


図 8